

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-85813

(43)公開日 平成5年(1993)4月6日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/16

識別記号

庁内整理番号

A 8924-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号

特願平3-252110

(22)出願日

平成3年(1991)9月30日

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72)発明者 大江 純司

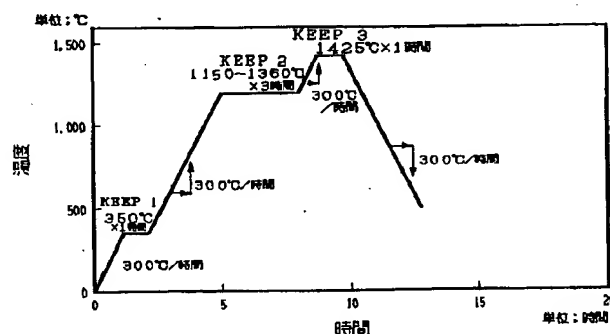
鹿児島県国分市山下町1番1号 京セラ株式会社鹿児島国分工場内

(54)【発明の名称】 コージライト質セラミックスの製造法

(57)【要約】

【構成】 コージライト質セラミックスの焼成条件中、1160～1290℃の温度域において昇温速度を300℃/時間以下とするか、または1160～1290℃の温度域で0.5時間以上一定温度で保持し、さらに1300～1440℃の温度で0.5～24時間保持して、焼成する。

【効果】 焼結体の焼成収縮率、吸水率を高くするとともに、1160～1290℃の温度域における昇温速度または保持時間を調節することによって、自由に焼成体の焼成収縮率と吸水率をコントロールすることが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 MgO 10～18重量%、 SiO_2 42～52重量%、 Al_2O_3 34～48重量%の組成よりなるセラミック原料を所定形状に成形した後、得られた成形体を1160～1290℃の温度域における昇温速度を300℃/時間以下とするか、または同温度域で0.5時間以上一定温度で保持し、さらに1300～1440℃の温度で0.5～24時間保持して焼成する工程からなるコージライト質セラミックスの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主にハニカム構造体として用いられるコージライト質セラミックスの製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 コージライト ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 質セラミックスは、熱膨張係数が $11 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ と低いため熱衝撃に強く、また多孔体であるため、ハニカム構造体に成形して自動車排ガス浄化用触媒担体等として広く使用されている。このような触媒担体として用いる場合には、吸水率が高い方が触媒を担持しやすく、触媒の活性も高いものが得られる。したがって、高吸水率の担体が求められている。

【0003】 また、コージライト質セラミックスは焼成工程において1～3%収縮するが、この収縮率のばらつきは原料組成、粒子径、セラミックス粉末を成形するために添加されるメチルセルロース、ポリビニルアルコールなどの結合剤の種類と量、焼成前密度、焼成温度であると考えられ、焼成収縮率のばらつきを小さくする為此らの要因の変動を小さくする努力が払われてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従来、コージライト質セラミックスの吸水率を高めるためには、例えばセラミックス原料に、焼成時に焼失して空隙を生成させる様な小麦粉や米粉を混合したり（特公昭63-27303号公報参照）、あるいはセラミックス原料100重量部に対しグラファイトやカーボン粉末を1～30重量部加えることによって調節してきた。しかし、これらのいわゆるポア剤を添加することは、製造コストの高騰につながるだけでなく、ポア剤を焼失させるために600℃以上の温度で長時間保持する必要があった。

【0005】 また、コージライト質セラミックスの焼成収縮率を調整するために、原料組成や粒子径、成形助剤の種類と添加量及び焼成前密度などの管理を行ってきたが、これらを十分に管理することは困難であった。例えばバッチ式焼成炉とトンネル型の連続式焼成炉では得られたコージライト質セラミックスの吸水率や収縮率が異なるといった不具合があった。

【0006】 そこで、本発明はコージライト質セラミックスの吸水率および焼成収縮を高めるとともに、これら

の値を自由にコントロールすることを可能ならしめるものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記に鑑みて本発明は、化学組成が MgO 10～18重量%、 SiO_2 42～52重量%、 Al_2O_3 34～48重量%よりなるセラミック原料を所定形状に成形した後、得られた成形体を1160～1290℃の温度域における昇温速度を300℃/時間以下とするか、または1160～1290℃の温度域で30分以上一定温度で保持し、さらに1300～1440℃の温度で0.5～24時間保持して焼成する工程によりコージライト質セラミックスを製造するようにしたものである。

【0008】 本発明の製造方法では、1160～1290℃の温度域で保持するか、または昇温速度を小さくすることによって、コージライト質セラミックスの吸水率と収縮率を高くすることができる。また、上記保持時間や昇温速度を変化させることによって自由に吸水率と収縮率の値調整することができる。

【0009】 例えば、従来の製造方法では、吸水率25.4%、収縮率96.7%であるコージライト質セラミックスに対し、1210℃で1.5時間保持するだけで吸水率を28.0%とできる。さらに、上記保持時間を11時間とすると吸水率29.5%、収縮率97.9%まで高くすることができる。

【0010】 本発明の方法により焼成収縮率、吸水率を変化させ得る理由は、完全には解明されていないが、本発明の現象を説明しうるメカニズムは 以下のように推定される。

【0011】 まず、本発明のように Al_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 源をカオリン、タルクに求めるような固相合成反応において、焼成工程の途中1000℃前後で β -Quartz が発生することは知られている (T.I.Barry, J.M.Cox and R.Morrell: J.Mat.Sci., 13, pp594-610 (1978) 参照)。そして、1200℃以降この β -Quartz が消滅し、コージライト結晶が析出してくる。この系ではコージライトは高温ほどよく生成する。

【0012】 本発明の1160～1290℃の温度域でもコージライト化が起こっており、従来の製造方法ではこの反応を進行させずに高温に加熱するため、未反応の成分が一次的に熔融し、液相焼結することにより緻密化して吸水率を低くすると考えられる。これに対し、本発明のように1160～1290℃の温度域にて保持または昇温速度を遅くしてコージライト化を進行させた場合には、液相焼結を起こさせるような成分の残量が少なく、また低温にて結晶化したコージライトが核となり一層コージライト化を促進し、液相成分による焼結が起こりにくくなるため、焼成収縮率・吸水率を高くすることができると思われる。

【0013】 なお、本発明において焼成条件をコントロ

10

20

30

40

50

ールする温度域を1160℃～1290℃とした理由は1160℃以下ではコージライト化が効率的に行なわれず、結果的に焼成収縮率、吸水率を高める効果が顕著でないからである。また、1290℃以上ではコージライト化反応のスピードより液相生成による収縮のスピードの方が早く、実質的にその効果が見られないからである。

【0014】また、本発明において出発原料の化学組成をMgO10～18重量%、SiO₂42～52重量%、Al₂O₃34～48重量%としたのは、この範囲外であると、求めるコージライト(2MgO・2Al₂O₃・5SiO₂)質セラミックスを得られないためである。

【0015】

【実施例】

実験例1

表1に示す原料粉末を、化学組成がMgO13.5重量%、SiO₂49.1重量%、Al₂O₃37.4重量%となるよう混合し、成形助剤としてメチルセルローズ、水を混合、混練してセラミックス可塑性組成物を調整し、この組成物を公知のハニカム成形用押出しダイス内を通してハニカム形状に成形し、ついで乾燥し、焼成した。

【0016】

【表1】

原料名 項目	カオリン	タルク	水酸化アルミニウム
化学組成 (wt%)			
SiO ₂	53.0	62.35	0.01
Al ₂ O ₃	33.5	0.18	
Al(OH) ₃			99.7
MgO	0.15	32.14	
Fe ₂ O ₃	0.08	0.08	0.01
Na ₂ O	0.04	0.0005	0.32
K ₂ O	0.03	0.003	
TiO	0.06		
CaO	0.05	0.21	
lg' loss	12.50	4.65	
平均粒径 (μm)	6.8	19.0	1.2
調合 (wt%)	39.83	35.0	29.17

【0017】焼成スケジュールは図1に示すように、成形助剤を焼失させるために350℃で1時間保持(KEEP1)し、1150～1360℃の間で3時間保持(KEEP2)する以外は300℃/時間の速度で昇温し、最高焼成温度1425℃で1時間保持(KEEP

3)して焼成した。上記KEEP2の温度を変化させ、得られた焼成体の収縮率、吸水率を測定した結果を表2および図2に示す。

【0018】

【表2】

実験例 1

No.	本発明				比較例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1	2	3	4
KEEP 2 の温度 (℃)	1180	1210	1240	1270	1150	1300	1360	なし
焼成収縮率 (%)	96.6	97.7	97.7	97.2	96.6	96.7	96.7	96.5
吸水率 (%)	26.1	29.2	28.6	27.8	25.3	24.9	25.4	25.2

【0019】この結果より明らかに、KEEP 2 の温度が本発明の範囲外である比較例 1、2、3、4 では収縮率 97 % 以下、吸水率 26 % 以下であるのに対し、本発明実施例の No. 1-1 ~ 1-4 は明らかに収縮率 97 % 以上、吸水率 26 % 以上とともに高い値を示した。したがって、1160 ~ 1290℃ の温度域で保持することによって、収縮率、吸水率を高くできることがわかる。また、最も効果的であるのは上記保持温度が 1210℃ 前後であることもわかる。

【0020】実験例 2

実験例 1 と同様にハニカム形状に成形し、ついで乾燥

実験例 2

し、焼成した。焼成スケジュールを図 3 に示すように、成形助剤を焼き出すために 350℃ で 1 時間保持 (KEEP 1) し、1210℃ で 0 ~ 12 時間保持 (KEEP 2) する以外は 300℃ / 時間の速度で昇温し、最高焼成温度 1425℃ で 1 時間保持 (KEEP 3) して焼成した。上記 KEEP 2 の保持時間を変化させ、得られた焼成体の収縮率、吸水率を測定した結果を表 3 および図 4 に示す。

30 【0021】

【表 3】

No.	比較例	2-1	2-2	2-3	2-4
KEEP 2 の時間 (時間)	0	1	3	6	12
焼成収縮率 (%)	96.5	97.2	97.7	97.9	98.0
吸水率 (%)	25.2	27.5	29.2	29.3	29.5

【0022】この結果より明らかに、KEEP 2 の保持 50 時間が 0 時間である比較例では収縮率 97 % 以下、吸水

率26%以下であるのに対し、本発明実施例のNo. 2-1~2-4は収縮率97%以上、吸水率27%以上とともに高い値を示した。また、KEEP2の保持時間が0.5時間以上になると大幅に収縮率、吸水率の上昇が見られ、それから徐々に上昇率は下がるものの最大12時間で収縮率は98%、吸水率は29.5%まで上昇し、それ以降はほとんど変化しないことがわかる。したがって、上記KEEP2の保持時間は0.5時間以上とすることによって、収縮率、吸水率を高くできることがわ

実験例3

No.	比較例	3-1	3-2	3-3
1160~1290℃の昇温時間(℃/時)	300	233	108	33
焼成収縮率(%)	96.5	96.7	97.4	97.8
吸水率(%)	25.2	26.2	26.7	27.9

【0025】この結果から1160~1290℃の温度域で一定温度で保持するのではなく、昇温時間を300℃/時間以下とすることによっても、上記実験例1、2と同様に収縮率、吸水率を高くできることがわかる。

【0026】

【発明の効果】このように本発明によれば、コージライト質セラミックスの焼成条件中、1160~1290℃の温度域において昇温速度を300℃/時間以下とするか、または1160~1290℃の温度域で0.5時間以上一定温度で保持し、さらに1300~1440℃の温度で0.5~2.4時間保持して、焼成することによって、焼結体の焼成収縮率、吸水率を高くする効果を奏することができる。加えるに、1160~1290℃の温度域における昇温速度または保持時間を調節することによ

かる。

【0023】実施例3

実験例1と同様にハニカム形状に成形し、ついで乾燥し、焼成した。焼成スケジュールを図5に示すように、1160~1290℃の昇温時間を変化させて焼成し、得られた焼成体の収縮率、吸水率を測定した結果を表4に示す。

【0024】

【表4】

よって、自由に焼成体の焼成収縮率と吸水率をコントロールできるという効果を奏することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコージライト質セラミックスの製造方法における焼成スケジュールを示すグラフである。

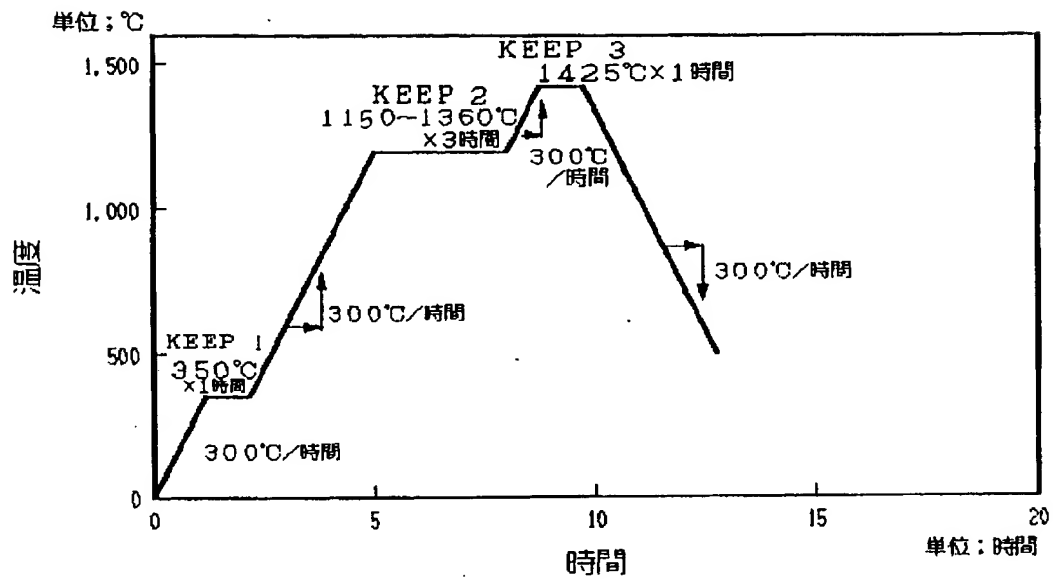
【図2】焼成中の保持温度と、得られた焼成体の収縮率、吸水率との関係を示すグラフである。

【図3】本発明のコージライト質セラミックスの製造方法における焼成スケジュールを示すグラフである。

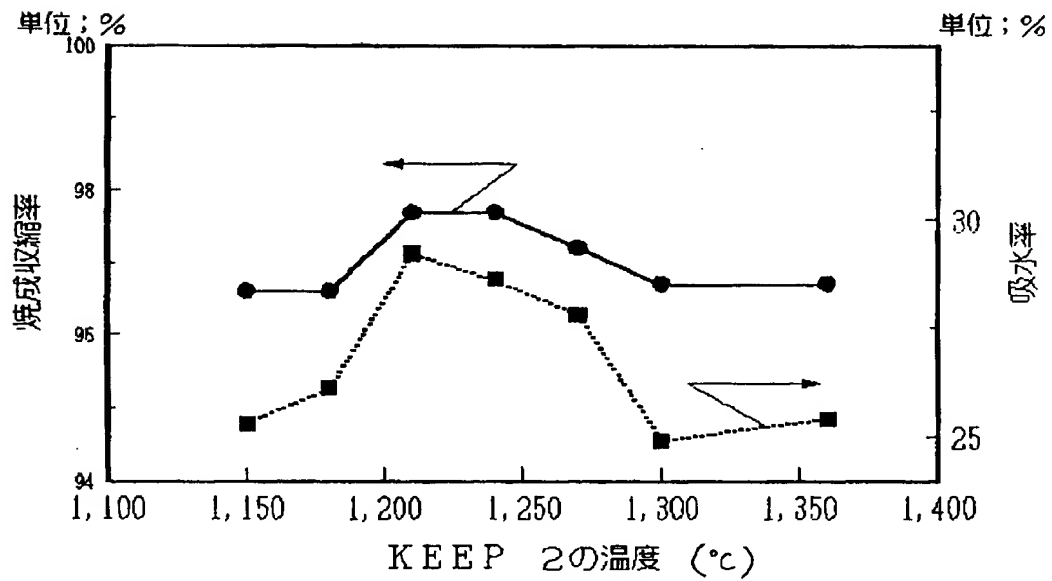
【図4】焼成中の保持時間と、得られた焼成体の収縮率、吸水率との関係を示すグラフである。

【図5】本発明の他の実施例における焼成スケジュールを示すグラフである。

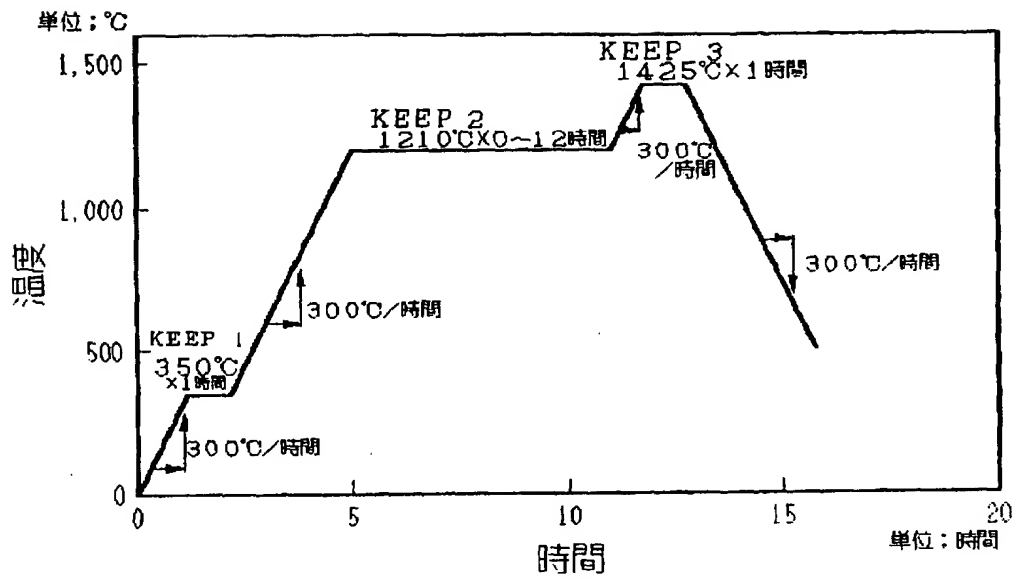
【図1】



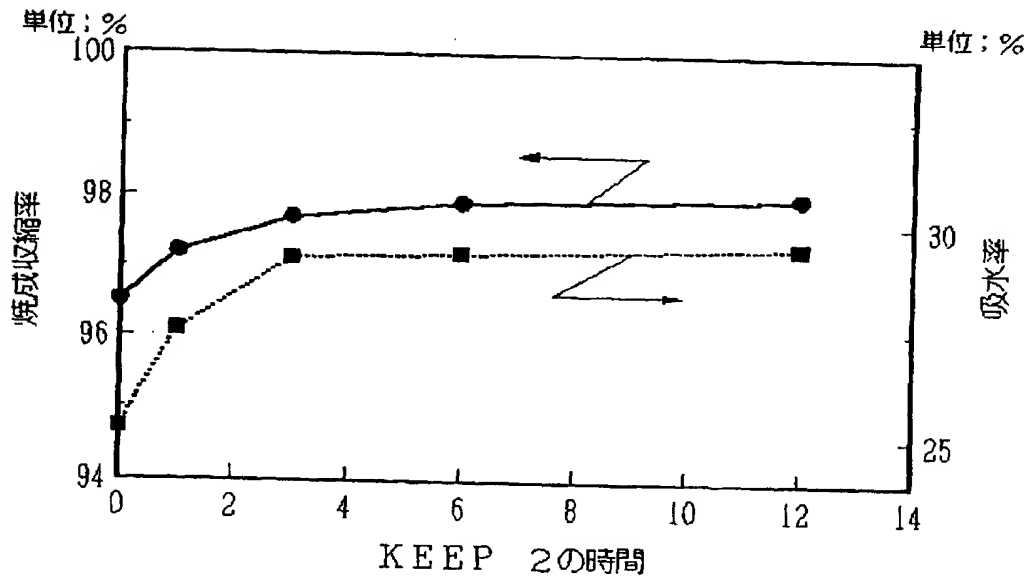
【図2】



【図3】



【図4】



比較例 実施例3-1 実施例3-2 実施例3-3